

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開  
⑯ 公開特許公報 (A) 昭59-46125

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 01 J 13/02  
// A 23 L 1/00  
C 09 J 5/00

識別記号 廷内整理番号  
8317-4G  
7258-4B  
6770-4J

⑯ 公開 昭和59年(1984)3月15日  
発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑯ マイクロカプセルの製造法

⑯ 特 願 昭57-155539  
⑯ 出 願 昭57(1982)9月7日  
⑯ 発明者 君島哲也  
横浜市南区別所1-7-2  
⑯ 発明者 佐田友彦

与野市上落合1250-8

⑯ 発明者 谷口正幸  
日野市大坂上4-10-1  
⑯ 出願人 日本酸素株式会社  
東京都港区西新橋1丁目16番7  
号  
⑯ 代理人 弁理士 志賀正武

明細書

1. 発明の名称

マイクロカプセルの製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 粉状とした場合に常温付近では液体になるかあるいは架橋化を起こし粉状を維持できない物質よりなる芯物質を、その粉末が融解または架橋化をおこすことのない低温度で凍結粉砕して粉末化し、この粉末よりも粒径の小さい微粉とともに上記低温度近傍の温度で混合搅拌して、芯物質を微粉で被覆するようにしたことを特徴とするマイクロカプセルの製造法。

(2) 粉状とした場合に、常温付近では液体になるかあるいは架橋化をおこし粉状を維持できない物質よりなる芯物質を、その粉末が融解または架橋化をおこすことのない低温度で凍結粉砕し、この粉末よりも粒径の小さい微粉とともに上記低温度近傍の温度で混合搅拌して、芯物質を微粉で被覆した後、更にポリマーフィルムで被覆することを特

徴とするマイクロカプセルの製造方法。

発明の詳細な説明

この発明は、特に常温付近で液体または粘着性を有する物質または軟質物質をマイクロカプセル化する方法に関する。

マイクロカプセルは感圧複写紙をはじめ、医薬、農薬、香料などに広く利用されている。

従来の代表的なマイクロカプセルの製造法としては、1. コアセルベーション法、2. 界面凍合法、3. in situ凍合法、4. 液中乾燥法、5. 融解分散冷却法、6. オリフィス法、7. スプレートライニング法、8. 気中凝縮被覆法、9. 無機質壁マイクロカプセル化法などがある。ところがこのような製造法を用いて、水、有機溶剤、水あめ、糊粘着剤、接着剤などの常温では液体または粘着性を有する物質もしくは軟質物質をマイクロカプセル化する場合には次のような欠点がある。すなわち、1～5の方法では分散媒中に上記物質よりなる芯物質を分散させる際、芯物質が粘着性を有する場合には芯物質粒子が付着しあつて

加でマイクロカプセルを製造することができなかつた。

この発明は、上記の例に組みてなされたもので、常温で液体または粘着性を有する物質もしくは軟質物質あるいは水や有機溶剤に没されるかこれと反応する物質等を簡単に高収率で、かつ安全にマイクロカプセル化できしかも上記物質の変質、変性が生じることがないマイクロカプセルの製造法を提供することを目的とするものである。

以下、この発明を詳しく説明する。

この発明の製造法に用いられる芯物質としては、水溶液、水分散液、粘着剤、接着剤、乾燥剤、有機溶剤などの、粉状とした場合に常温付近(0℃～50℃)では液体となるかあるいは架橋化を起し、粉状を維持できない物質が用いられる。

また、この芯物質を被覆する微粉としては、シリカ微粉、各種ベントナイト、酸化アルミニウム、カーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、カオリリン、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミニウム粉末、セラミック微粉、ポリエ

架橋化する。また、芯物質と高分子溶剤とのぬれおよび比重の調整が必要となり、作業が面倒でしかも仕上つたカプセルの特性もよくない。また、6の方法はミクロンオーダーのカプセルを作りにくく、生産効率も低い。さらに、5、7、8の方法はトナーのカプセル化に使用されているが均一な膜厚、完全被覆のカプセルを作りにくく、トナーより粘着性の強い物質の場合には架橋化を招く。また、1～8の方法は水や有機溶剤を使用するので、水や有機溶剤に没されたり、反応する芯物質をカプセル化することができないうえ、有機溶剤の後処理が面倒であり、カプセルを粉体として取り出すためには乾燥が必要であり、火災、爆発の危険性がある。さらに、9の方法は芯物質が軟質物質の場合は芯物質内部に多量の壁物質が混入し、カプセルというよりはむしろ混合物になりやすい。

このように1～9の従来のマイクロカプセル化方法では、いずれの場合も粉状とした場合、常温では液体になるか架橋化する物質を満足のゆく状

チレン、ナイロン、メタアクリレートなどのプラスチック微粉、フィチン酸およびその金属塩、でん粉ならびにこれら微粉を表面改質した微粉が避けられるが、芯物質との親和性の無いものが選択される。特に芯物質が100センチボイズ程度の粘度を有する被体の場合には、絶対にこれと親和性のある微粉は避けなければならない。すなわち、芯物質が親水性であれば親水性微粉を、芯物質が疎水性である場合には疎水性微粉を選択する必要がある。また、芯物質を粗粒粉砕して得られる粉末の粒径よりも小さい粒径、好ましくは1/10以下の粒径の微粉が用いられる。

つぎにマイクロカプセル化について説明する。まず、芯物質を液体樹脂などの冷熱を利用して凍結し、この状態で粉末化する。この時の温度は、芯物質の種類によつて異り、水溶液、水分散液などでは-20℃程度であり、粘着剤接着剤などのように粘着性あるいは易架橋性のものでは-50～-80℃程度である。そして、粉砕機の回転数(粉砕速度)や粉砕温度を適宜調節して平均粒径

1～1.000μmの粉末とする。

ついで、この粉末を低温度で保つて架橋化あるいは融解を起さないように維持しつつ、上記微粉を加えて混合搅拌してマイクロカプセル化する。この混合搅拌には、液化炭素冷却ジャケットを装備したカッター付高速搅拌機を用いることが好ましく、搅拌条件は搅拌速度5,000～20,000rpm搅拌時間5～60秒である。また、このタイプの搅拌機を用いた場合上記凍結粉砕もこの装置内で行え、工程上有利となる。その他、混合搅拌にはボールミル、カッター付搅拌機、アトライターなども用いることができる。搅拌時の温度は上記凍結粉砕時の温度と同程度であり、搅拌熱による温度上昇を防止するために、搅拌機には液化炭素等の冷却剤を通じ冷却を行いつづける必要がある。また、芯物質の粉末と微粉との混合比は、芯物質の粉末の形状によつても左右され、粉末が球状の場合には微粉は少量で済むが通常は芯物質の粉末100重量部に対して微粉0.5～2.0重量部とされる。さらに得られるマイクロカプセルの

粒径は芯物質の粉末の粒径と微粉による膜厚によつて決められるため、凍結粉砕の条件、芯物質と微粉との混合比、混合搅拌の条件によつて任意に調節でき、平均粒径  $1.500 \mu\text{m}$  のマイクロカプセルが良好に得られる。

このようにして得られたマイクロカプセルは、芯物質の粉末が微粉で完全に被覆され常温になつてもサラサラした流动性の良い粉末となる。

また、得られるマイクロカプセルの芯物質の密閉効果およびカプセルの強度を高めたい場合には、このようにして得られたマイクロカプセルをさらに、ポリマー薄膜で被覆してもよい。すなわち、芯物質の粉末を比較的少量の微粉で被覆したのち、従来のマイクロカプセル化法によつてポリマー薄膜を被覆する。この場合、カプセルとポリマー薄膜およびポリマー薄膜溶液との親和性を考慮に入れておく必要がある。親水性微粉で被覆されたマイクロカプセルに對しては水溶性ポリマーによるマイクロカプセル化が適し、具体的にはセラチンによるコアセルベーション法

などが利用できる。また、親水性微粉で被覆されたマイクロカプセルに對しては有機溶媒溶液からコアセルベーション法等の親水性高分子によつてマイクロカプセル化法が適している。

なお、芯物質はその粘度が高い程マイクロカプセルの形状保持力がすぐれて安定性がよいので、低粘度の芯物質の場合には充填剤、増粘剤、グル化剤などを予め加えて増粘もしくはグル化させておくことが好ましい。

このようないくつかのマイクロカプセルの製造法によれば芯物質を凍結粉砕して粉末化し、これに微粉を加えて低温度下で混合搅拌するものであるので、芯物質への微粉の混入が少なく、そのため微粉で芯物質を効率よく被覆し得て、微粉によつてマイクロカプセル芯物質の性能の低下を最小限にとどめる。又、製造途中で芯物質および微粉のロスが全くなく、収率  $100\%$  でマイクロカプセル化でき、工程が簡単で短時間で製造でき、製造装置も搅拌機のみでよくしたがつて製造コストが著しく低いものとなる。また、すべての工

程が低温下で行われるので、芯物質および微粉の変性変質がなく不安定な芯物質をもマイクロカプセル化できる。さらに、水や有機溶剤を使用する従来法に比べて燃焼工程や排液処理が不要となり、かつ作業の安全性も高い。マイクロカプセルの粒径の調節が任意にかつ容易に行えるので、目的に応じた粒度のマイクロカプセルを簡単に用意できる。

以下、実施例を示して具体的に説明する。

#### 【実施例 1】

メチレンブロード着色した水を冷却固化したのち、カッター付搅拌機によつて粉碎し、平均粒径  $50 \mu\text{m}$  の凍結粉末とし、この粉末  $100 \text{ g}$  部を、微粉ととのない低温である  $-20^\circ\text{C}$  に保持しつつ、純水性シリカ微粉（日本エロジル（株）製品名エロジル B-972、平均粒径  $16 \mu\text{m}$ ） $50 \text{ g}$  部とともにカッター付高速搅拌機内で混合搅拌した。搅拌速度  $20000 \text{ rpm}$  で  $10$  秒間搅拌したところ、着色水粉末の表面が純水性シリカ微粉で被覆されたマイクロカプセルが得られた。

なお、混合搅拌終了時の温度は  $-10^\circ\text{C}$  であつた。このマイクロカプセルは常温においても流动性にすぐれ、サラサラの状態であつた。また、このマイクロカプセルを紙の上に散布し、加圧したところマイクロカプセルから、青色の水が放出され、紙が青く染色された。

#### 【実施例 2】

市販のでん粉糊（商品名ヤマト糊）を芯物質として、実施例 1 と全く同様にしてマイクロカプセルを製造したところ、常温においても流动性にすぐれ、サラサラの粉末が得られた。このマイクロカプセル粉末を紙上に散布したのち、別の紙をあて加圧し乾燥したところ、二枚の紙はよく接着した。

#### 【実施例 3】

バターを液化窒素で  $-60^\circ\text{C}$  に冷却凍結し、カッター付搅拌機で粉碎して平均粒径  $50 \mu\text{m}$  の凍結粉末とした。この粉末  $100 \text{ g}$  部を、紙糊化することのない温度である  $-50^\circ\text{C}$  に保持しつつ、シリカ微粉（商品名エロジル 200、平均粒径  $16 \mu\text{m}$ ） $50 \text{ g}$  部とともにカッター付搅拌機に

て搅拌速度 20000 rpm で 10 秒間混合搅拌したところ、バターのシリカ微粉カプセルを取出 100 % で得た。このものは常温においてもサラサラで流动性的の良い粉末であつた。

【実施例 4】

アクリレート系粘着剤（総研化学（株）製、商品名・SK ダイン 1504）を充分な粘着力が生じるまで、架橋および脱溶剤した。このものを液化銀葉で凍結したのちカッター付搅拌機によつて平均 50  $\mu$ m の粉末とした。この粉末 100 g 部を、集塊化することのない温度である -60 ℃ に保持しつつ、シリカ微粉（商品名アエロジル 200）10 g 部とともにカッター付搅拌機にて搅拌速度 20000 rpm で 30 秒間混合搅拌したところ、粘着剤のシリカ微粉カプセルが得られた。

【実施例 5】

実施例 4 で得られたマイクロカプセル粉末 10 g を 10 % ゼラチン温水溶液 30 g 中に分散した。10 % ラビアゴム水溶液 30 g と混合し、搅拌しながら -40 ℃ の水 / 40 ℃ を加え、さ

特開昭 59- 46125 (4)

らに 10 % 酢酸を滴下して pH 4.5 に調整し、コアセルベート面で上記粉末を包含させた。この分散液をさらに -40 ℃ で冷却したのち 30 % ホルマリン / ml を加えさらに 10 % NaOH 水溶液を加えて pH 9 とし、ついで 1 ℃ / 分の昇温速度で 50 ℃ まで加温したところ、上記マイクロカプセルの表面がゼラチンで被覆された二重マイクロカプセルができた。この二重マイクロカプセルを噴霧乾燥したところ形状保持力および流动性的のよいマイクロカプセル粉末が得られた。

以上説明したようにこの発明のマイクロカプセルの製造法は、粉状とした場合に常温付近では液体となるあるいは集塊化を起し、粉状を維持できない物質よりなる芯物質を、その粉末が溶解または集塊化を起すことのない低温度で凍結粉碎し、ついでこの温度において、微粉と混合搅拌するものであるので、常温付近で液体または粘着性を有する物質もしくは軟質物質あるいは水や有機溶剤に溶解されるもしくはこれらと反応する物質を芯物質とすることができ、これら芯物質を極めて簡

単な工程操作で、短時間に、収率 100 % でマイクロカプセルとすることができ、粘着剤、接着剤、染料をはじめとしてトナーなどの電子写真材料、医薬品、食品等に利用でき応用範囲が非常に広範囲となる。また、従来法に比べて製造に際し、水や有機溶剤を全く使用しないので乾燥工程や排液処理が不要となり、作業安全性も高い。さらに、任意の粒径のマイクロカプセルを容易に製造することができ、目的に応じた多様性に富むマイクロカプセルを製造できるなどの利点を有する。

出願人 日本胶素株式会社

代理人 弁理士 志賀正武